PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-056551

(43)Date of publication of application: 11.03.1988

(51)Int.CI.

COSL 53/02 COSL 25/06

CO8L 91/00 F16J 15/10

(21)Application number: 61-199010

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

27.08.1986 (72)Inventor

(72)Inventor: AKIYAMA YOSHIKUNI

KISHIMOTO YASUSHI

(54) THERMOPLASTIC GASKET FOR SYRINGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a gasket having thermoplastic nature, soft hardness, low compression set and excellent sliding characteristics, by compounding a specific hydrogenated block copolymer with a paraffinic oil and a polystyrene resin and molding the composition.

CONSTITUTION: A hydrogenated block copolymer is produced by hydrogenating a block copolymer containing a polymer block (a) composed mainly of ≥2 vinyl aromatic compounds, having polymer chain terminals composed of said polymer block (a) and containing an intermediate polymer block (b) composed mainly of ≥1 conjugated diene compound. (A) 100pts.wt. of the hydrogenated block copolymer is compounded with (B) 30W300pts. of a paraffinic oil and (C) 10W200pts. of a polystyrene resin and the obtained elastomer material is molded to a gasket.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

即日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63 - 56551

 ®int_Cl.*
 識別記号
 庁内整理番号
 ④公開
 昭和63年(1988)3月11日

 C 08 L 25/06 91/00 F 16 J 15/10
 LLY LDX 7445-4J 91/00 F -6673-3J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

の発明の名称

シリンジ用熱可塑性ガスケツト

②特 顋 昭61-199010 ②出 顕 昭61(1986)8月27日

薪 · 韩 · 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 · 旭化成工業株

式会社内

⑫発 明 者 岸 本

蹇 志

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株

式会社内

⑪出 頤 人 旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 紺 書

1. 発明の名称

シリンジ用熱可塑性ガスケット

- 2. 存許請求の範囲
 - (i) (a) 少なくとも2個のビニル芳子族化合物を主体とする重合体プロックAを有し、ポリマー頻末端が放重合体プロックAで初成され、さらに少なくとも1個の共役ジェン化合物を主体とする中間重合体プロックBとから成るプロック共重合体を水素添加して得られる水添プロック共取合体

100 建量部

- (b) パラフイン系オイル 30~300 度登部 (c) ポリスナレン系樹脂 10~200 重量部 から成るエラストマー材料を成形したシリンジ
- 用熱可塑性ガスケット 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、圧縮永久至、反散弾性、揺動性かよ び安全性に受れ、かつ熱可塑性を有するシリンジ 用ガスケットに関するものである。

(従来の技術)

この様に、従来のガスケットは加強物を主体と するため成形体を得るまでに複雑な工程を経るため、大がかりな数値を必要とし、添加剤の調整管 調みよび製造時に人手を多く必要としたので高価

-351- .

特開昭63-56551(2)

かつ生産性の悪いものでもつた。等に、ガスケット用ブレス金型での加強工程は熱可回性ポリマーの射出収形時の射出収形時間約10~30秒と比べ加弦時間が約10分前後であり長時間を受し、必然的に生産性を訓除するものであつた。これに加えて、この加速方法で得られるガスケットは不要なパリ部分が多く、加速物であるため再利用できず程序的にもロスの多い製造方法であつた。

とのため、シリンジ用ガスケントは近年、熱可 塑性エラストマーを素材とし、上配に掲げた生産 性の改良かよび安全性の改良を目的にいくつかの

ック共政合体のいわゆるソフトセグメント部でもるエチレンとブチレンとの共政合部分と飲ポリオレフインとの相容性が良好のため来気的にソフトセグメント領域を硬くする欠点があり、こののでは、カーのでは、なり、が行動が性で、ランスはいまだが変し、は動物性を重要でするとゴム弾性があり、両性能のベランスに優れたシリンジ用熱可塑性ガスケットが実質的に得られたいのが現状であつた。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記した従来の提案で示されるエラストマー成形材料では困酸であつた問題点を解決すべくなされたものであつて、特に熱可塑性エラストマーとしての成形加工性、リサイクル使用可能性を有しながら、ゴム弾性(圧縮水久・通り、は可避性がスケットの要望に基づいてなされたものであり、この要望が従来知られていない特定の成分から成る為可塑性エラストマー材料によつて充分

提案がなされている。例をは、特別的 55-36236 号金額には、オレフイン系熱可塑性エラストマーを射出成形するととによつて得られるシリンジ用 ガスケントが開示されてかり、さらに等別的 5 6 - 5 3 1 7 3 号公報かよび特別的 5 8-2 5 1 7 2 号公 報には、特定の存進を有する水脈ブロック共重合 体、ボリオレフインからなる着色可能でかつ射出 成形できるエラストマー材料で成形したシリンジ 用ガスケントの技業がなされている。

ととで接来されているシリンジ用ガスケントの うち、特定の構造を有する水脈プロンク共重合体 を含むエラストマー材料で成形したシリンジ用ガ スケットは従来の加研ゴムで成形したものと比べ、 黙可塑性である特徴を有するためその生産性は改 負され、さらに負好な圧縮水久重を示し優れたゴ ム外性を示すものであつた。

(発明が解決しよりとする問題点)

しかしながら、との提案で得られるシリンジ用 ガスケットはポリプロピレンの如きポリオレフィ ン樹脂を併用しているため、供している水质プロ

に達成され、ゴム弾性と指動特性、さらには安全 性に優れたシリング用熱可塑性ガスケットである ことを見い出しなされたものである。

すなわち、本発明は、

- (a) 少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロックAを有し、 ポリマー 銀末端が販査合体プロックAで構成され、 さらに少なくとも1個の共役ジェン化合物を主体とする中間重合体プロックBとから成る フロック共重合体を水架添加して得られる
 - 水弧プロフク共重合体 100 査量部
- (b) パラフイン系オイル 30~300 登量部
- (c) ポリスチレン系徴励 10~200 転益部 から成るエラストマー材料で成形したシリンジ用 然可辺性ガスケットを提供するものである。

以下、本祭明に関して難しく述べる。

本覧明で個取分として用いられる水流プロック 共重合体は、少なくとも2個のビニル汚香族化合 物を主体とする重合体プロックAを有し、ポリマ - 個次端が該資合体プロックAで構成され、さら

-352-

に少なくとも1個の共役ジェン化合物を主体とす 、 る中間重合体プロックBとからなるプロック共重 合体を水素が加して得られるものであり、例えば A-B-A, (A-B) Si, A-B-A-B-A, (A-B)SI-CH, 等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジェン化合物プロック共重合体の水素添加さ れたものである。との水瓜プロック共直合体は、 ピニル芳香族化合物を 5~60 重量が、好きしく は10~50重量を含み、さらにプロック構造につ いて貫及すると、ビニル芳香族化合物を主体とす る重合体プロンク人が、ピニル芳香族化合物重合 体プロツクまたは、ピニル芳香族化合物を50重 **最多を越え好ましくは 70 重量を以上含有するビ** ニル芳香族化合物と水紫紫加された共役ジェン化 合物との共成合体プロックの構造を有しており、 そしてさらに、水素能加された共役ジェン化合物 を主体とする中間重合体プロックBが、水素添加 された共役ジエン化合物及合体プロフク、または 水素添加された共役ジェン化合物を 50 重量 5 を 越え好ましくは 70 重量多以上含有する水素添加

中でもステレンが好きしい。また水本添加された 共役 ツェン化合物を存成する水添約の共役 ツェン 化合物としては、例えば、ブタ ジェン、イソアレン、1・3 ーベンタ ジェン、2・3 ー ツメテルー 1・3 ーブタ ジェン等の りちから 1 種 または 2 種 以上が 適ばれ、中でもブタ ジェン、イソアレンおよび これらの組合せが好ましい。そして、水添される前の共役 ジェン化合物を主体とする 遺伝 を任 東に 選ぶことができ、例えばボリブタ ジェンフ ックに おいては、1・2 ー ビニル結合が 20~50 メ、好ましくは 25~45 ダできる。

また、上記した構造を有する本晃明に供する水 ボブロック共直合体の数平均分子量は 5,000~1,000,000、好ましくは 1,0000~800,000、更に好ましくは 3,0000~500,000 の範囲であり、分子量分布(重な平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)」は 10以下である。 さらに水磁ブロック共宜合体の分子構造は、 直銀状、分数状、 放射状あるいはこれらの任意の組合せの

水来プロック共重合体を構成するビニル芳香族 化合物としては、例えばステレン、αーメナルス テレン、ビニルトルエン、pー第3プテルステレ ン等のうちから1種または2種以上が選択でき、

いずれであつてもよい。

これらのプロック共重合体の製造方法としては 上記した構造を有するものであればどのようを収 遺方法で得られるものであつてもかまわない。 例 えば、特公昭40-23798 号公報に記載された方 法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中 でビニル芳香族化合物-共役ジェン化合物プロッ ク共重合体を合成し、次いで、例えば特公昭 4 2 - 8704 号公報、特公昭 43-6636 号公報、ある いは時開昭 59-133203 号公報 シよび 特開昭 6 0 - 79005 号公報に記載された方法により、不活性 器媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、 本発明に供する水紙ブロック共通合体を合成する "ととができる。その際ビニル芳香族化合物ー共役 ジェン化合物プロック共重合体の共役ジェン化合 物に基づく脂肪族二重結合は少なくとも80ヵを 水素添加せしめ、共役ジェン化合物を主体とする 重合体プロックを形態的にオレフィン性化合物型 合体プロックに変換させることができる。また、 ピニル芳香族化合物を主体とする遺合体プロック

特開昭63-56551 (4)

ムシェび必要に応じて共役ジェン化合物を主体と する重合体プロフクBに共重合されているビニル 芳香族化合物に当づく芳香族二重結合の水ス派加 率については特に制限はないが、水来派加率を20 多以下にするのが好ましい。該水弧プロフク共重 合体中に含まれる未水弧の脂肪族二重結合の登は、 赤外分光光度計、核磁気共鳴装置等により容易に 知ることができる。

つぎに、本発明の(b) 成分として供するととのできるパラフイン系オイルは、得られるシリンシ月ガスケントの硬度を調整し、柔軟性を付与するへに混動パラフィンと呼ばれるものが使用できる。こと呼ばれるものが使用でき、インと呼ばれる方舌族炎化水漂でも、インク化台等の不純物を無水震からなる無色透明、無味、無臭のオイルであり、日本薬局方(J.P.)、食品添加物(名、化粧品原料基準やよび気勢の大くな、無臭のオイルであり、日本薬局方(J.P.)、食品添加物(名、化粧品原料基準やよび気外の失度、

ものが好適に使用でき、その数平均分子最は 3,000 ~ 50 Q 0 0 0 0 、好せしくは 1 Q 0 0 0 ~ 20 Q 0 0 0 0 の の 四 から選択でき、分子量分布〔重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mu) との比(Mw/Mn) 〕は5 以下のものが好せしい。具体的には例えば、ポリスチレン、ゴム補強されたポリスチレン、ポリューメチルスチレンを まり p 一 第 3 ブテルスチレン かまび びスチレン 含量 6 0 重量 多以上のスチレンプラジェンプロック共重合等であり、 これを 2 種以上用いてもかまわない。また同様に ことれ 5 ポリマーを 存成する 単量 体の 孤合物 を 重合 して 得られる共産合体であつてもかまわない。

上記した(c) 成分の配合登は、成分(a) の水路プロック共重合体 100 重量部に対して10~200 重重部の範囲で好適に選ぶととができ、中でも15~100 重量部が好きしい。200 重量部を超えた配合では、得られるシリンジ用ガスケントの硬度が高くなりすぎてゴム弾性(圧縮永久至)が悪化し好ましくない。これは、シリンジ用ガスケントがシリンジ外間とガスケフトとの間に 図 同を生

また本発明では(h) 反分として、上述した税動バラフインの性かに、FDA(米国食品医薬品局)で認可されている石油系の数化剤も有用できる。

とのパラフィン系オイルの使用量は、(a) 成分の水添プロンク共直合体 100重量部 あたり、30~300重量部であり、好さしくは 50~150 重量部である。300重量部を超えた配合のものは、オイルのプリードアウトを生じやすく、 最終製品に粘着性を与えるかそれがあり好ましくなく、さらに機械的強度も低下せしめ好ましくない。また30重量節未満の配合では、 柔軟性付与かよび経済性の点からも好ましくない。

つぎに、本発明の() 成分として用いるポリスナ レン系徴脂は、成形等の加工性を改良するほかに、 得られるシリンジ用ガスケットの硬度を調整する ために用いられる。このポリステレン系樹脂は公 知のポリオレフイン系樹脂を添加する方法と比べ 得られるシリンジの硬度が柔らかくなる等数を有 している。ことで供するポリスチレン系樹脂は、 公知のラジカル重合法、イオン重合法で得られる

じないように、ガスケットは通常シリンジ外間の内径より少し大きな外径で成形するため、ゴム弾性を有していなければシリンジへの挿入ができず200 重量部以上の配合ではこのゴム弾性を保持するととができないためである。また、10 重量部未満の配合では、得られるシリンジ用ガスケットのゴム弾性は良好なものの、成形時の加工性かよびシリンジ外間に挿入された時のガスケットの指動特性が悪化し、好ましくない。

上配に挙げた本発明に供することのできる(a)~(c) 成分のほかに、必要に応じて本発明のシリンシ用ガスケットの成分として添加可能なものは、ヒンダードアミン系光安定列、紫外級吸収剤、酸化防止剤、無視充類剤、着色剤、シリコーンオイル等を挙げることができ、さらにポリオレフイン系側距、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン/αーオレフイン共重合体等の添加もできる。

そして、本発明のシリング用ガスケットの案材 として活用できる熱可塑性エラストマーの製造方

-354-

特開昭63-56551 (5)

(発明の効果)

本発明によつて得られるシリンジ用ガスケットは、従来にない特定の成分から成る熱可塑性エラストマー材料を用いているため、シリンジ用ガスケットとして要求されるゴム弾性(圧縮水久歪)と指動特性のペランスが改良されたものとなり、さらに加張ゴムのように研究を含まない熱可塑性

(2) 引張強度 [4/4] および伸度 [5]

JIS-R6301、試料は2m厚のインジェ タションシートを用い、試験片は3号形 ダンベルを用いた。

(3) 压缩永久歪〔%〕

JIS-K6301、70 C×22時間、25多変形徒の奇典監

(4) 指動特性

話付の図面に示したような構造を有するガスケントを射出成形し、5 cc、10 cc のシリンジ用ガスケントを得た後シリンジ用押子に装着し、さらにシリンジ外筒に挿入し、該シリンジ押子の初動および褶動時の荷蕉(例を測定した。

能付した図面において、 第1図の斜級部で装わした部分は、 ガスケット全体の断面を示し、 熱可塑性エラストマーで成形された中空孔 5を有する円性体 1 からなつている。 この円性体の先端 2 は円錐形をなし、またこの円性体 1 の外周面は 2

[奖 施 例]

本 発明を実施例によつて更に詳細に説明するが、 本 発明が これらの実施例により設定されるもので はない。

なか、これらの実施例かよび比較例にかいて、 各種の評価に用いられた試験法は以下のとかりで ある。

(1) 夜度(一)

JIS-K6301, A # 47

つの環状リブ 3 . 4 を有している。また、 第 2 図はとのガスケットの円往体中空孔 5 にシリンダー用押子 6 の先燈部 7 を装 費したものである。

また、配合した各成分は以下のとおりである。

(1) 〈成分(* - 1) 〉

ボリステレンー水条添加されたボリプタジエンーボリスチレンの構造を有し、結合ステレン量 25 重量 %、数平均分子量 147,000、分子量分布 1.05、水添前のボリブタジエン部の 1・2ービニル結合量が 4 1 %、水添率 9 9 %の水添プロック共速合体を特別 昭 59-133203 号公報に配致された T! 禾水添加煤を用いて合成し(a-1)成分とした。

< 成分(a ~ 2) >

-355-

特開昭63-56551 (8)

ロンタ共重合件を特開明 60 - 7900 5 号公報に 記載された Ti 采水添触牒を用いて合成し(a - 2) 奴分とした。

< 成分(a - 3) >

ボリステレンー水泉稲加されたボリブタジエンーボリステレンの精造を有し、結合ステレン 登33重量がである Kraton-G1651 (シェル 化学社製)を(a-3) 成分とした。

(2) 〈成分(b)〉

松村石油餅製造動パラフイン; スモイルP-350 (動粘度(37.8℃)75.5 cst、ナフテン 成分375、パラフイン成分635]

(3) 〈成分(c)〉

旭化成工業的数ポリステレン樹脂、スタイロン-685 [MFR(200で) 3 9/10分]

水添プロック共重合体として、成分(a-1)、 (a-2)、(a-3)を用い、装1に示す各成分をヘンシェルミキサーで混合し、50m2径の二 動物出機にて220での条件下で着酸温練して熱

ととて得たシリンジをよびテストピースを用いて各種性能テストを実施し、 結果を扱1 に似せた。 この結果から、本発明のシリンジ用ガスケット は、ボリブロビレン樹脂を用いた比较例と比べ、 硬度が軟らかく圧縮永久壺に優れるにもかかわら

ず、 揺動特性に優れることが判明した。

	比较例 3	3)	7.0	٥	26	83	8 6	800	3	58	5.4	26	51
							-			-		-	
	比較別	100	2.5	۰	7	8 8	250	240	7	153	5.7	129	5 6
	比較到	100	8.0	0	2.0	4.9	165	900	3.8	190	88	162	8 9
	采加 例 3	(n-3)	7.0	36	0	63	194	810	3.7	1 61	5.7	133	5.4
·	央热例 2	100	2 5	4.2	0	18	265	780	3.6	150	5.9	126	5.0
	块路例	100	80	2.0	0	3.5	155	8 9 0	3.2	178	7.9	149	6.9
		故	成分	6 期	ポリブロビレン	[-] (JIS-A)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	E (4)	田協永久張[多] (70℃×22 HRS)	20 Mi die (r)	拉斯爾(7)	初點條(9)	13 Se (d. (*)
		3	3	3	¥	rs	15.	\$	19 £	·s	£	2	ઇ
		祖成 (重集部)		多 4		シリング指導体性							

-356-

VSDOCID: <JP 363056551A | >

特開昭63-56551 (フ)

突焰例 4 ~ 6

水品ブロック共重合体として(a-1) 奴分を用い、妻 2 に示す各 双分を実施例 1 ~ 3 と同様の方法で成形し、シリンジ用ガスケット かよびテストピースを得た。 このものの物性 かよび 摺動 年性を 測定し要 2 に裂せた。

この結果から、本発明の範囲内にあるシリンジ 用ガスケットは褶動特性かよびゴム弾性に優れる ことが判明した。

以下余白

表 2

					奥施例 4	突始例 5	契范例 6	
組		(z)	成	A	(a-1) 100	(2-2) 100	(a-3) 100	
皮		(b)	政	Э	86	100	150	
Î		(c)	权	Я	43	- 125	43	
(超量面)	2 2 1				5 7	160	185	
Ĭ		カー	ポンプ	ラフク	5	5	5	
牞	硬度(−) (JIS-A)				5 5	90	5 4	
19U			張 強 〔4/		134	121	87	
性		伸	度	(*)	780	660	860	
				蚕 (≉) 2 HRS)	36	60	3 4	
ķ.	5 Œ	200	動位	(7)	156	110	157	
		摺	動位	[<i>(?</i>)	5.9	5 2	5 8	
リンジ指動特性	10 œ.	初	動位	(#)	130	104	1 2 9	
特性		摺	動値	(#)	5 2	48	5 5	

奥施例 7

水添ブロック共重合体として(a - 1) 成分を100 重量部、 視動パラフィン(スモイルP-350)を120 度量部、 ポリステレン(スタイロン-685)を40重量を実施例1~3で示した方法により加熱温線し、 熱可速性エラストマーを得た。 これをさらに射出 成形 慢 で シリン 別用 オスケット に成形し、 第十改正日本 薬局方の 輪 液用 ゴム 栓試験 法に準じて材質 シよび 倍出物試験を行なった。 この結果を 姿 3 に 収せた。

との結果から、本発明のシリンジ用ガスケット は基準をクリアーナるものであることが判明した。

以下余白

表 3

	飫 験 項	目	本発明	雄 基		
,	#	э д	検出せず			
	鉛		検出せず	1.0 ppm以下		
	性	*	異常なし			
淮	あわ	だち	1 分以内	3 分以内		
出	РН		0.1	1.0		
物	亜	剱	検出せず	0.5 ppm		
試	過マンガン酸カリウ ム選元性物質(el)		0.5	2.0		
缺	蒸兒残留	i \$m (≠y)	0 - 1	1.0		
	架外線吸収2	マベクトル	0.81	0.2以下		

特開昭63-56551 (8)

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の契施例かよび比較例で供した熱可塑性エラストマーで射出成形して得たシリンジ用ガスケット部の一例の断面図である。斜級部分がガスケット全体を示す。

第 2 図は、第 1 図のガスケットにシリンジ用押子を装着した一例の断面図である。

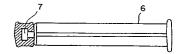
- 1 : ガスケット構造の円往体
- 2;ガスケット円柱体の円錐形先端
- 3 および4;要状リブ
- 5;シリンジ用押子を装着するための中空孔
- 6 ;シリンダー用押子
- 7 ;シリンダー押子先端部

特許出版人 旭化成工業株式会社

注 1 形



第 2 図



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.